

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 30 日 (30.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/060012 A1

(51) 国際特許分類: H01L 31/14, C09K
11/06, H01L 31/08, 51/10, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018803

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-419415
2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁

目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP). 関西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECHNOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺粟田町 9 3 番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

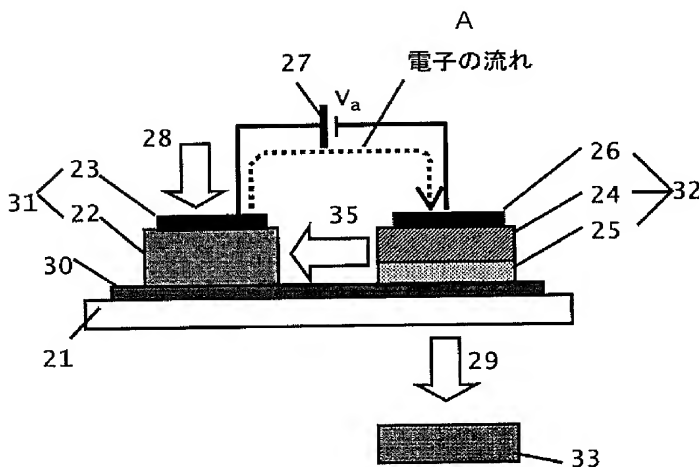
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 健一 (NAKAYAMA, Kenichi) [JP/JP]; 〒5670041 大阪府茨木市下穂積 1-6-2 1-1 0 1 Osaka (JP). 横山 正明 (YOKOYAMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒6620098 兵庫県西宮市柏堂西町 1 0-9 Hyogo (JP). 上田 将人 (UEDA, Masato) [JP/JP]; 〒3050046 茨城県つくば市東 2-8-3 9 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC LIGHT-LIGHT CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: 有機光- 光変換デバイス



A... FLOW OF ELECTRONS

(57) Abstract: An organic light-light conversion device excellent in device characteristics, comprising a light receiving unit having a layer including a photo-conductive organic semiconductor developing a photo-current multiplication phenomenon by light irradiation, and a light emitting unit having a layer including a field emitting organic semiconductor emitting light by current injection, characterized in that at least one of the photo-conductive organic semiconductor and the field emitting organic semiconductor is polymer semiconductor. An imaging intensifier consisting of a plurality of arranged above organic light-light conversion devices. An optical sensor provided with a means of measuring and outputting voltages applied to the above organic light-light conversion device and to the opposite ends of a layer including the field emitting organic semiconductor.

(57) 要約: デバイス特性にすぐれた有機光-光変換デバイスを提供する。光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、電流注入により発光する電

[続葉有]



WO 2005/060012 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

界発光性有機半導体を含む層を有する発光部と、を設けた有機光-光変換デバイスであって、該光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする有機光-光変換デバイス。上記の有機光-光変換デバイスを複数個配列して成るイメージインテンシファイア。上記の有機光-光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層の両端にかかる電圧を測定し出力する手段とを備える光センサ。

明 細 書

有機光－光変換デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、有機光－光変換デバイスに関する。

背景技術

[0002] 光導電性有機半導体からなる層に、該光導電性有機半導体とは異なる材料（例えば金属、有機半導体、無機半導体）からなる導電性の層（異種材料導電層）を接触させ、電圧を印加しつつその光導電性有機半導体からなる層に光を照射すると、入射した光子数以上の数の電子による光電流が観測される現象（光電流増倍現象）が観測されることが知られている（非特許文献1及び特許文献1参照）。

[0003] これは、光の照射によって、光導電性有機半導体からなる層と異種材料導電層との界面付近の光導電性有機半導体に光の照射により生成した電子－ホール（正孔）対のうち一方の電荷（例えばホール）が蓄積され、この電荷が形成する高電界によって異種材料導電層から蓄積された電荷とは反対の極性を持つ電荷（例えば電子）が大量に光導電性有機半導体にトンネル注入される現象である。このような現象を用いる光導電性有機半導体からなる層と異種材料導電層との組み合わせを有する素子を本明細書では光電流増倍素子とよぶ。

[0004] そして、光電流増倍素子を応用したデバイスとして、

光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層（光電流増倍層）を有する受光部と、

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層（有機EL発光層）を有する発光部と

を設けた有機光－光変換デバイスが知られている。

このデバイスにおいては、受光部に光を照射することにより、発光部から、光を発生するが、この光は、照射した光より増幅されたものであり、その波長は、照射光と同一又は異なるものとなり得る。

[0005] このような、有機光－光変換デバイスの例として、

光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部を同一基板上に積層一体化させたデバイス(非特許文献2);

光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、該同一基板上の該受光部と異なる位置に載置された、上記有機電界発光体を含む層を有する発光部とを有するデバイス(非特許文献3)

が知られている。

- [0006] そして、これらのデバイスの光電流増倍層及び有機EL発光層に使用される、光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体は、いずれも有機顔料等の低分子化合物であり、これらは、単独で、又は樹脂に分散して、これらの層に用いられていた。
特許文献1:特開2002-341395号公報

非特許文献1:M. Hiramoto, T. Imahigashi and M. Yokoyama:Applied Physics Letters, Vol.64 187(1994)

非特許文献2:「応用物理」Vol. 64(1995), 1036

非特許文献3:第49回応用物理学会連合講演会 講演予稿集 28p-M-10

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体として低分子化合物を用いた上記の有機光-光変換デバイスは、光電流増倍層及び有機EL発光層にピンホールが発生しやすいため短絡しやすく、また、樹脂に低分子化合物を分散したものを用いた場合には、低分子化合物が凝集しやすいなどの問題があり、いずれにしてもデバイス特性が未だ不十分であった。

- [0008] 本発明の目的は、デバイス特性にすぐれた有機光-光変換デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方を高分子半導体にすることにより、デバイス特性に優れた有機光-光変換デバイスが得られることを見い出し、本発明を完成した。

[0010] (1) 光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部と、
を設けた有機光－光変換デバイスであって、

該光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする上記有機光－光変換デバイス。

(2) 光導電性有機半導体が高分子半導体である(1)記載の有機光－光変換デバイス。

(3) 電界発光性有機半導体が高分子半導体である(1)記載の有機光－光変換デバイス。

(4) 光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体が高分子半導体である(1)－(3)のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。

(5) a)前記光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、

b)同一基板上の該受光部と異なる位置に載置された、前記電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部と、

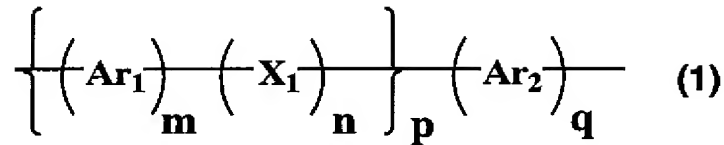
c)同一基板上に敷設された、該受光部と該発光部とを接続する導電層と、
を備える(1)－(4)のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。

(6) 前記受光部と発光部との間に遮光部材を設けた(5)に記載の有機光－光変換デバイス。

(7) 前記受光部と発光部との間に、受光部へのフィードバック光の流入を抑制し、かつ完全には遮断しない透過率を有する透光部材を設けた(5)に記載の有機光－光変換デバイス。

(8) 前記光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを積層一体化させた(1)－(4)のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。

(9) 前記高分子半導体が、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である(1)－(8)のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。



(式中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す。 X_1 は $-\text{CR}_1=\text{CR}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を示す。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基又は置換アミノ基を示す。 m 、 n 及び q はそれぞれ独立に0又は1の整数を示す。 p は0〜2の整数を示し、 $m+n$ 及び $p+q$ は1以上である。 Ar_1 、 X_1 、 R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

(10) 前記光導電性有機半導体を含む層及び/又は電界発光性有機半導体を含む層が、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を2種類以上含む(1)〜(9)のいずれか一項に記載の有機光−光変換デバイス。

(11) (1)〜(10)のいずれか一項に記載の有機光−光変換デバイスを複数個配列して成ることを特徴とするイメージインテンシファイア。

(12) (1)〜(10)のいずれか一項に記載の有機光−光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層の両端にかかる電圧を測定し出力する手段とを備えることを特徴とする光センサ。

発明の効果

[0011] 本発明の有機光−光変換デバイスは光−光変換効率等のデバイス特性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明の有機光−光変換デバイスは、光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、

電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを設けた有機光−光変換デバイスであって、

該光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半

導体であることを特徴とする。

[0013] 本発明の有機光-光変換デバイスの実施態様としては、

(A) 光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、同一基板上の該受光部と異なる位置に載置された、上記電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを備えるものであって、該光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であるものが挙げられる。

この場合、受光部と発光部とを同一基板上に敷設された導電層で電氣的に接続する。なお、基板上に敷設する導電層は、基板上の全面を覆うものであってもよいし、受光部と発光部とを電氣的に接続する必要最小限の形状であってもよい。

[0014] 受光部と発光部との間に電圧を印加するために、受光部及び／又は発光部の基板側とは反対側の面には電極を設ける。また、受光部には、光電流増倍現象を起こさせるため、光導電性有機半導体からなる層に接触させて、該光導電性有機半導体とは異なる材料からなる導電性の層(異種材料導電層と呼ぶ)を設ける。

ここで異種材料導電層に用いられる材料としては、光電流増倍現象により光導電性有機半導体に大量にトンネル注入される極性の電荷を供給できるだけの導電性を有しており、光増倍現象を起こしやすいように選ばれればよく、例えば金属、有機半導体、無機半導体などが挙げられ、高い導電性を有することから金属が好ましい。光電流増倍素子の上記異種材料導電層は、基板側の導電層で代用してもよいし、その反対側の電極で代用してもよい。

[0015] 受光部又は発光部の電極面から光が入射又は出射されるようにする場合は、光を透過する電極を用いる。また、基板側の面から光が入射又は出射されるようにする場合は、光を透過する基板及び導電層を用いる。光を透過する電極・導電層としては、ITOのような透明電極層の他、非常に薄い金属電極層としてもよい。

[0016] 受光部の電極と発光部の電極との間に電圧を印加し、受光部に光を照射すると、光電流増倍現象によって、入射した光子数以上の数の電荷(例えば電子)が異種材料導電層から光電流増倍層に注入される。これらの電荷が有機EL発光層に注入され、有機EL発光層を発光させる。これによって得られる発光部からの出射光は、入

射光が増幅されたものとなる。

[0017] 上記基板は必ずしも平面状のものである必要はない。例えば、曲面状の基板を用いることにより、受光軸と発光軸とを傾斜させることができる。

[0018] 受光部と発光部が独立しているので、フィードバック光が素子の外部を伝播する。そのため、受光部と発光部との距離を調整することや、受光部と発光部の間に遮光部材を設置することなどにより、フィードバック光を制御することができる。出力光の増幅を重視する場合にはフィードバック光が光電流増倍素子に入射しやすいように、入射光に対する応答性を重視する場合にはフィードバック光が光電流増倍素子に入射し難いように調整すればよい。

[0019] また、本発明の有機光-光変換デバイスの他の実施態様としては、

(B) 光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部を同一基板上に積層一体化させたものであって、該光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であるものが挙げられる。

その構成例を図1に示す。光電流増倍層12に入力光18が基板11側から照射されることにより、上記光電流増倍現象によって電子は電極13から光電流増倍層12に注入され、有機EL発光層14に到達する。これによって有機EL発光層14が発光し、出力光19が得られる。なおホール輸送層15は、有機EL発光層14において発光する際に電子と結合するホールを供給するものであり、本発明においては、必須ではない。また、光電流増倍層12、受光部電極13、有機EL発光層14、ホール輸送層15及び発光部電極16を図1と逆の順番で積層した構造も可能である。17は直流電源であり、20はフィードバック光である。

[0020] 上記(A)及び(B)の実施態様の中では、受光部と発光部の材料の選択自由度が大きくなることから、(A)が好ましい。

[0021] 本発明の有機光-光変換デバイスは、光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とするが、光導電性有機半導体及び有機電界発光体の両方が高分子半導体であることが好ましい。

本発明に用いる高分子半導体は、それが用いられる受光部、発光部それぞれの機能を発現するように選択されればよく、光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体は、同一であつても異なつていてもよい。

なお、発光部からの出射光の波長は通常は、有機EL発光層に用いられる材料によって決まるので、所望の出射光の波長に合わせて有機EL発光層の材料を選択すればよい。

[0022] 本発明の有機光-光変換デバイスは、入射光と出射光の波長を独立に選択できるだけでなく、入射光から出射光への光-光変換効率が1以上になることを特徴とする。光-光変換効率は、出射光として出力されたフォトン数を、入射光として入力されたフォトン数で除した値で定義され、有機光-光変換デバイスに用いる光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の組み合わせを最適化することにより高い光-光変換効率を得ることができる。光-光変換効率として10倍以上が得られる光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の組み合わせが好ましく、さらに好ましくは50倍以上、特に好ましくは200倍以上の組み合わせである。

[0023] 電界発光性有機半導体として高分子半導体が用いられている場合、光導電性有機半導体としては、高分子半導体以外の有機半導体を用いてもよい。そのような有機半導体としては、例えば3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリック3, 4, 9, 10-ビス(メチルイミド)(略称Me-PTC)、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリック3, 4, 9, 10-ビス(フェニルエチルイミド)、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、イミダゾール・ペリレン、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、無金属フタロシアニン、ナフタロシアニン、ナフタレン、2, 9-ジメチルキナクリドン、無置換キナクリドン、ペンタセン、6, 13-ペンタセンキノン、5, 7, 12, 14-ペンタセンテترون等やそれらの誘導体を挙げることができる。

[0024] 光導電性有機半導体として高分子半導体が用いられている場合、高分子半導体からなる層と上記高分子半導体以外の有機半導体からなる層を積層して用いてもよい。この場合、高分子半導体以外の有機半導体からなる層の厚みを高分子半導体からなる層の厚みより薄くした方が好ましい。

- [0025] また、光導電性有機半導体として高分子半導体が用いられている場合、電界発光性有機半導体として高分子半導体以外の有機半導体を用いてもよい。そのような有機半導体としては、例えば、アルミニウム・キノリノール錯体(略称 Alq_3)が挙げられる。
- [0026] 電流注入により発光する電界発光体性有機半導体を含む層(有機EL発光層)を有する発光部は、有機EL発光層のみによって構成することも可能である。しかし、有機EL発光層)における発光は、受光部から供給された電荷(例えば電子)と有機EL発光層中の反対の極性を持つ電荷(例えばホール)との結合により生じるため、発光部としては、有機EL発光層にホール又は電子を輸送する材料を含む層を積層させて用いることもできる。
- [0027] ホールを輸送する材料としては、例えばトリフェニルジアミン、3, 5-ジメチル-3, 5-ジ三級ブチル-4, 4-ジフェノキノン、2-(4-ビフェニル)-5-(4-三級ブチルフェニル)-1,3, 4-オキサジアゾール、N, N, N', N'-テトラ-(m-トルイル)-m-フェニレンジアミン等やそれらの誘導体を用いることができる。
- [0028] 電子を輸送する材料としては、例えばオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体などを用いることができる。
- [0029] 有機EL発光層、ホール又は電子を輸送する材料を含む層に、ホール又は電子の注入をしやすいくするためホール注入層又は電子注入層を積層して用いてもよい。ホール注入層としては、
導電性高分子を含む層；
ホールを注入する側の電極(陽極)とホールを輸送する材料を含む層との間に設けられ、陽極材料とホール輸送層に含まれるホール輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層；

電子を注入する側の電極(陰極)と電子を輸送する材料を含む層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層

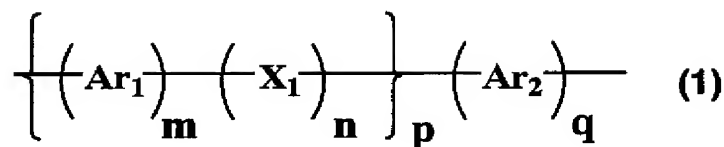
などが例示される。上記ホール注入層又は電子注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5}S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、二つ以上の有機光-光変換デバイスを並列に配置したときのデバイス間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5}S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5}S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5}S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。ドーピングするイオンの種類は、ホール注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

[0030] 上記ホール注入層又は電子注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン(銅フタロシアニンなど)、カーボンなどが例示される。

[0031] 次に本発明に用いられる高分子半導体について説明する。

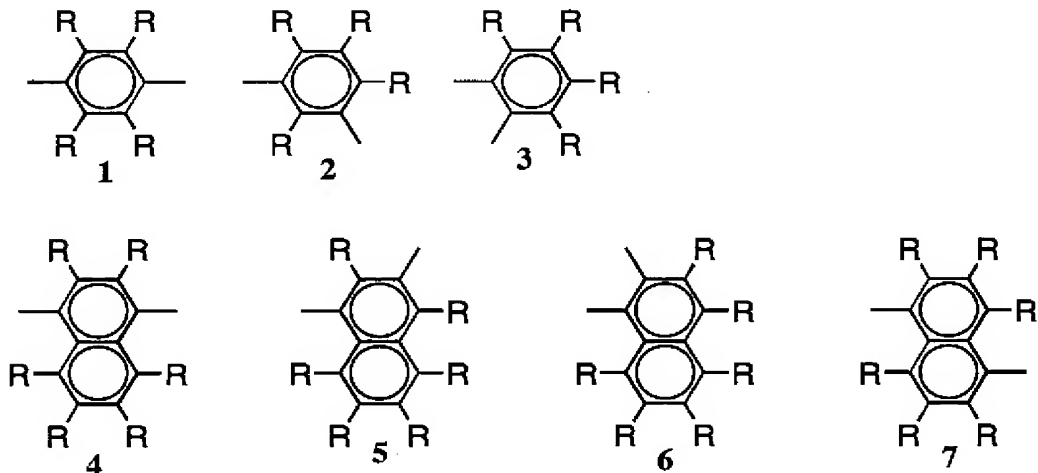
本発明に用いられる高分子半導体としては、例えばポリビニルカルバゾール等の側鎖に π 共役系の基を有した高分子半導体;ポリアリレーン、ポリアリレーンビニレン等の主鎖に π 共役を有した高分子半導体、例えばポリシラン等の主鎖に σ 共役を有した高分子半導体;が挙げられ、主鎖に共役を有した高分子半導体が好ましく、主鎖に π 共役を有した高分子半導体がより好ましく、下記式(1)で示される繰り返し単位を少なくとも一種類含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 ~ 1×10^8 であるものがさらに好ましい。



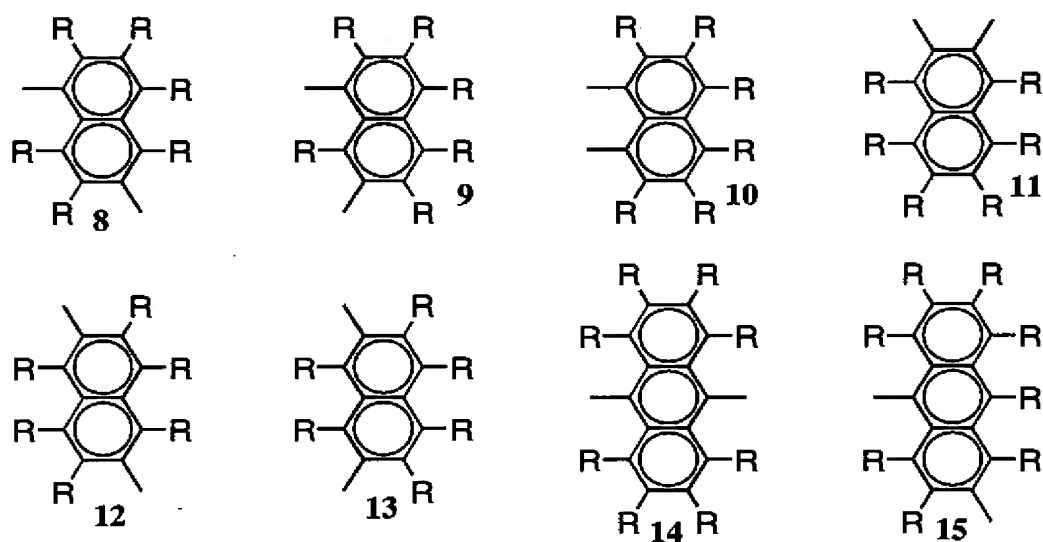
(式中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す。 X_1 は $-\text{CR}_1=\text{CR}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を示す。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基又は置換アミノ基を示す。 m 、 n 及び q はそれぞれ独立に0又は1の整数を示す。 p は0〜2の整数を示し、 $m+n$ 及び $p+q$ は1以上である。 Ar_1 、 X_1 、 R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

[0032] 上記式(1)の Ar_1 及び Ar_2 におけるアリーレン基の具体的な例としては、フェニレン基(例えば、下記の式1〜3)、ナフタレンジイル基(下記の式4〜13)、アントラセニレン基(下記の式14〜19)、ビフェニレン基(下記の式20〜25)、トリフェニレン基(下記の式26〜28)、縮合環化合物基(下記の式29〜38)などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレンジイル基(下記の式36〜38)が好ましい。

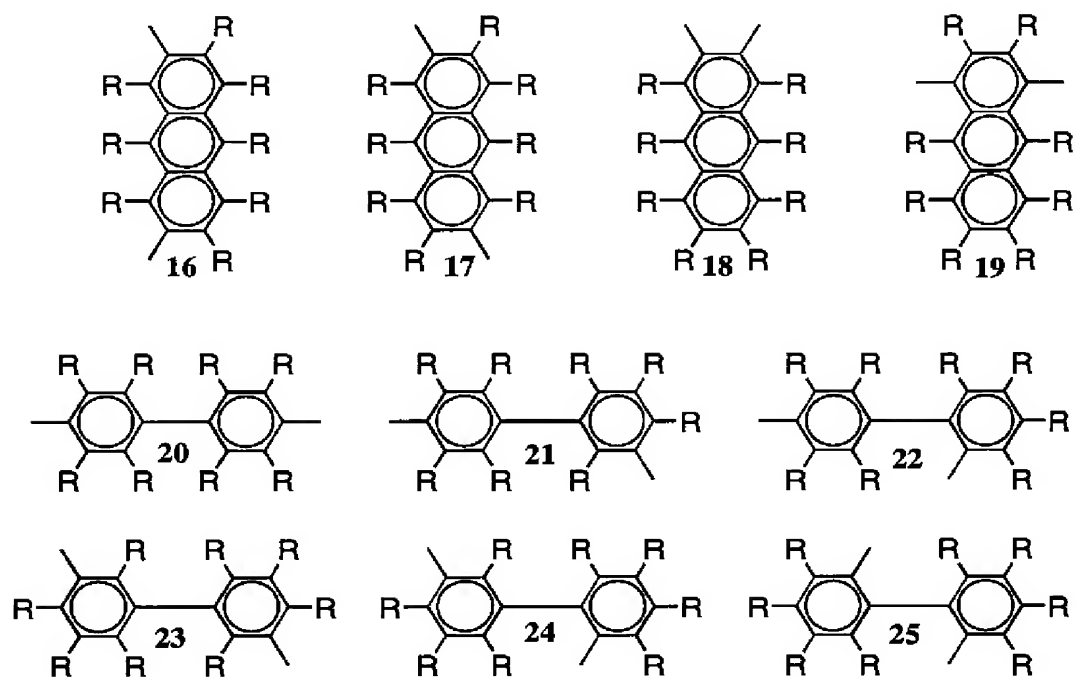
[0033]



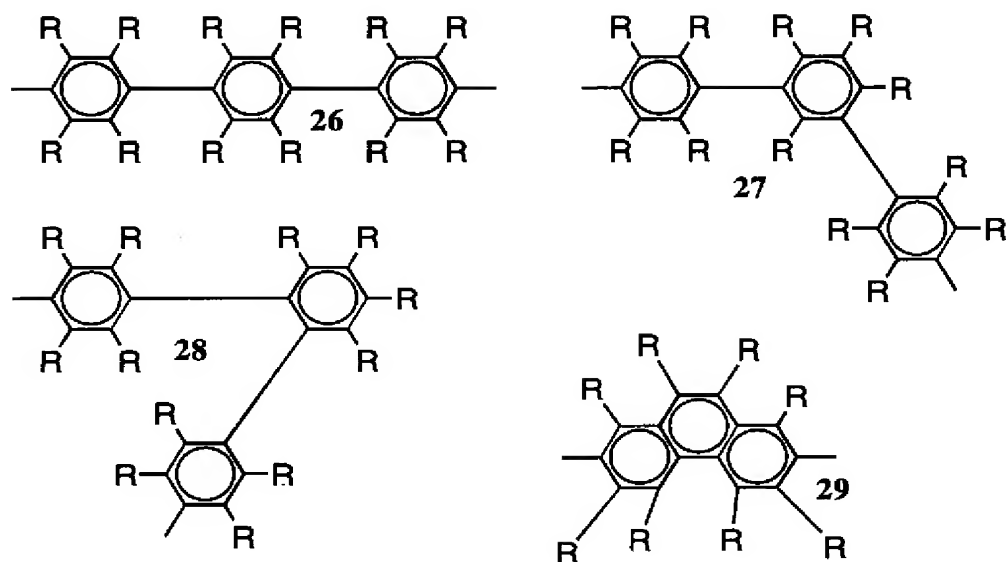
[0034]



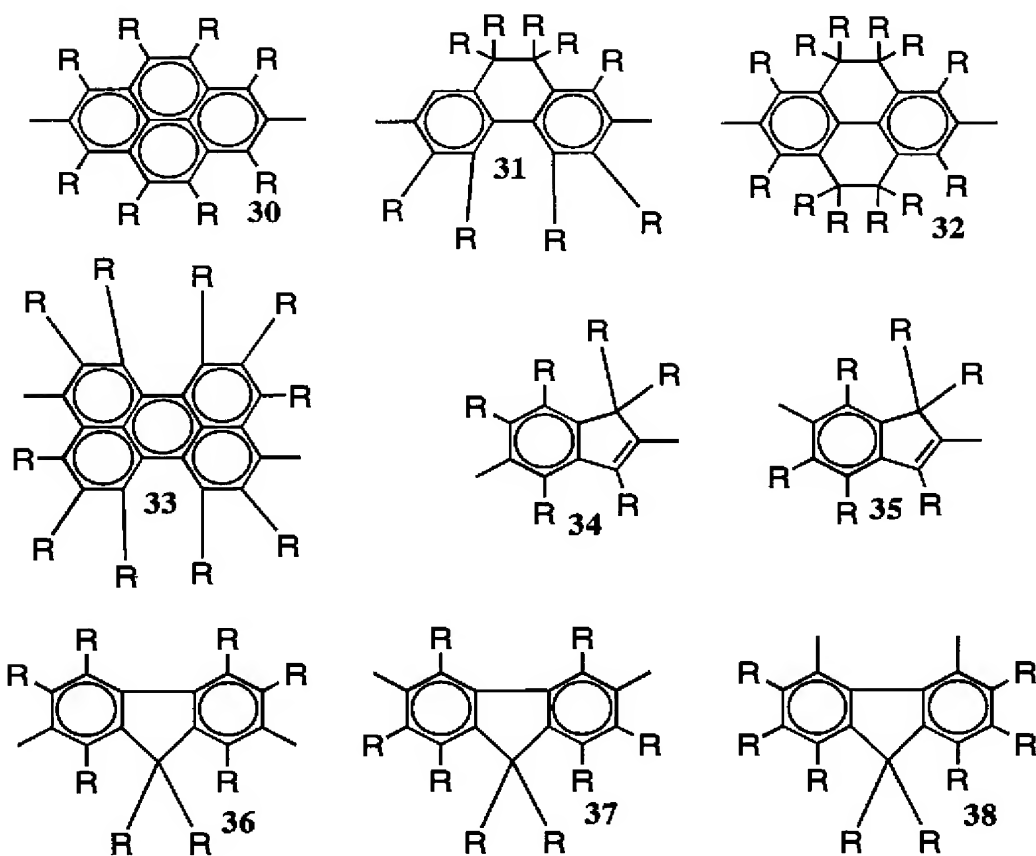
[0035]



[0036]



[0037]



[0038] 上記式(1)の Ar_1 及び Ar_2 における2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常3〜60程度である。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

[0039] 2価の複素環基の具体的な例としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として窒素を含む2価の複素環基:ピリジン-ジイル基(下図の式39-44)、ジアザフェニレン基(下図の式45-48)、キノリンジイル基(下図の式49-63)、キノキサリンジイル基(下図の式64-68)、アクリジンジイル基(下図の式69-72)、ビピリジルジイル基(下図の式73-75)、フェナントロリンジイル基(下図の式76-78)など。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、酸素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基(下図の式79-93)。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、酸素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基(下図の式94-98)。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、酸素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基(下図の式99-110)。

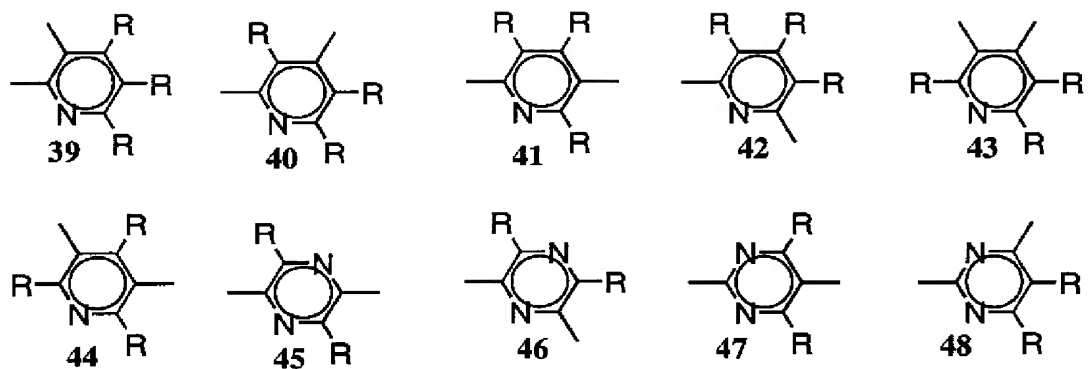
ヘテロ原子としてケイ素、窒素、酸素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基(下図の式111-112)。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、酸素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基(下図の式113-119)。

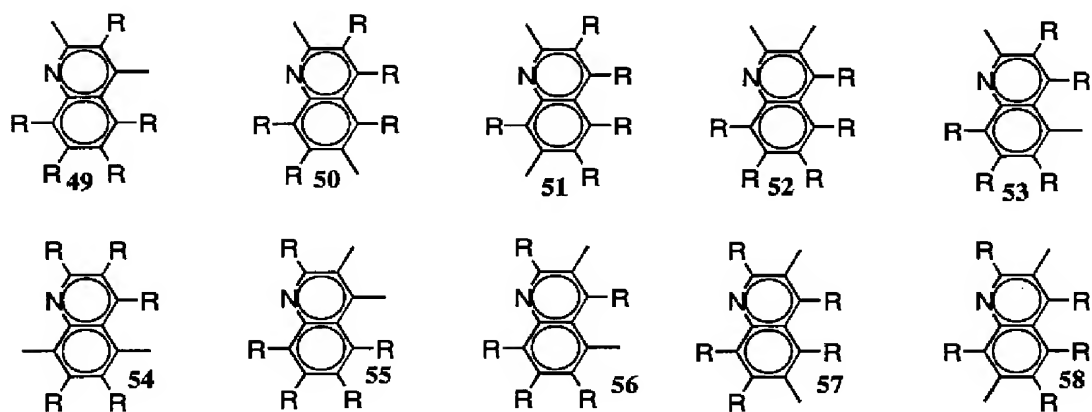
ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基(下図の式120-125)。

中でもヘテロ原子として窒素、酸素、硫黄を含む複素環基が好ましく、フリル基を含むもの(下図の式96、124、125)、チエニレン基を含むもの(下図の式97、111-113、122、123)、及びピリジン-2, 5-ジイル基を含むもの(下図の式41)がさらに好ましく、チエニレン基、置換基を有するチエニレン基が特に好ましい。

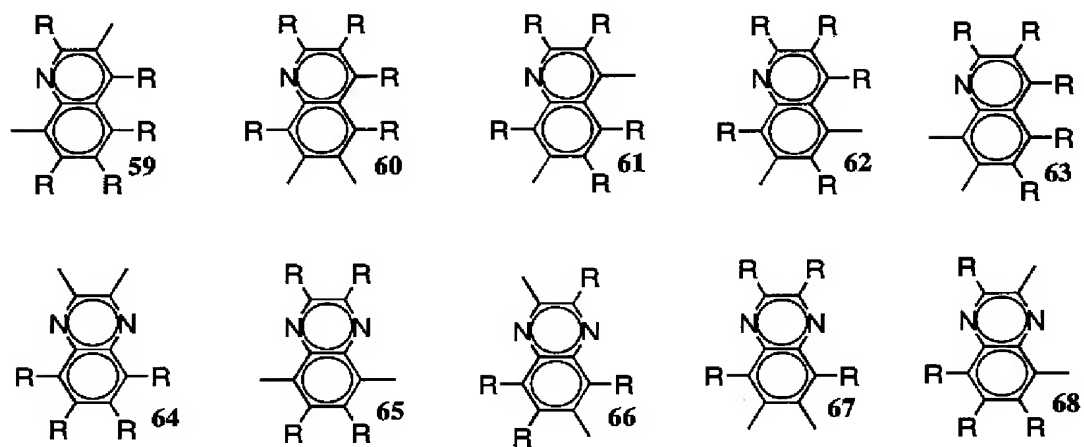
[0040]



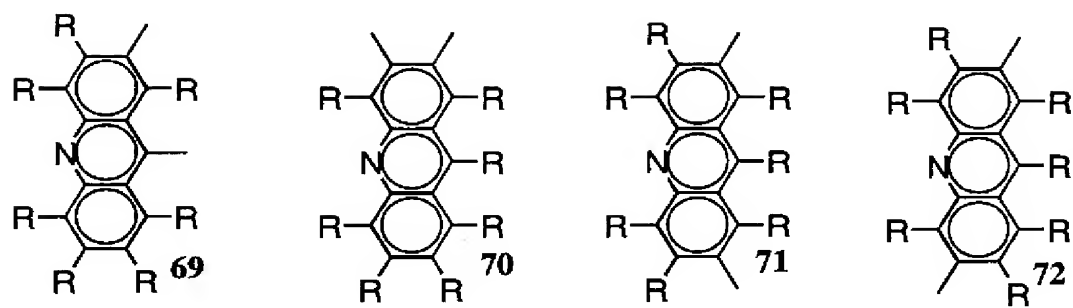
[0041]



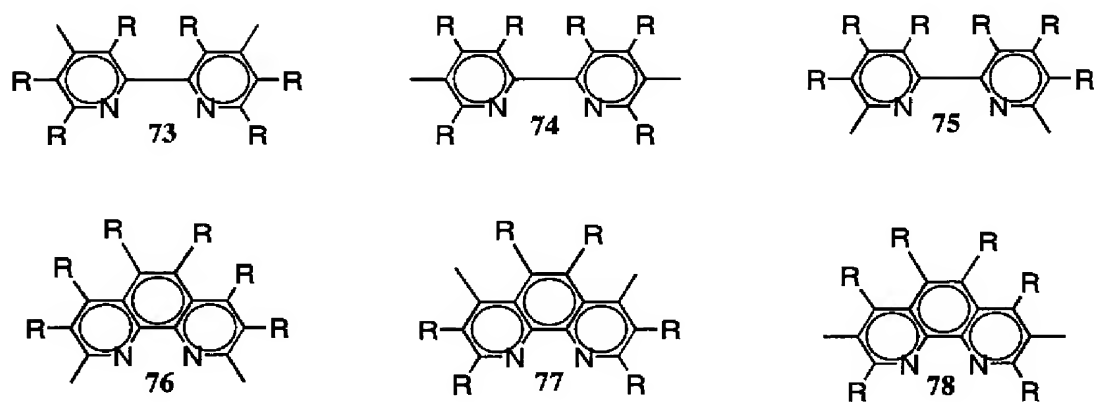
[0042]



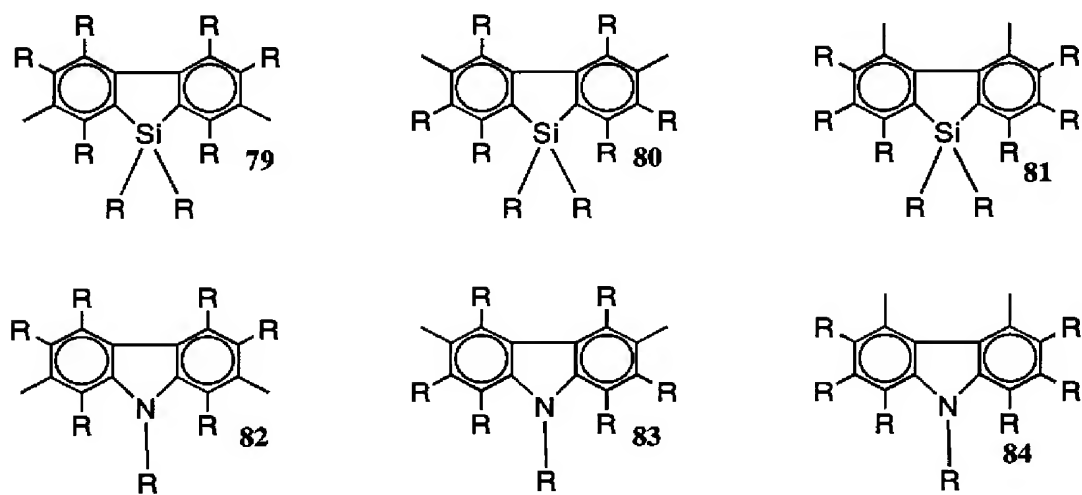
[0043]



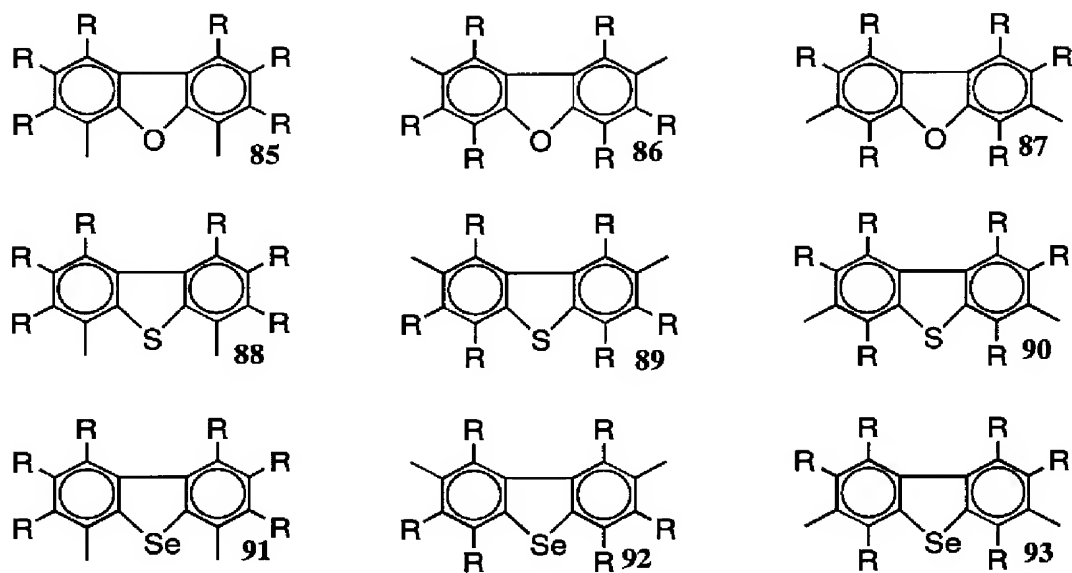
[0044]



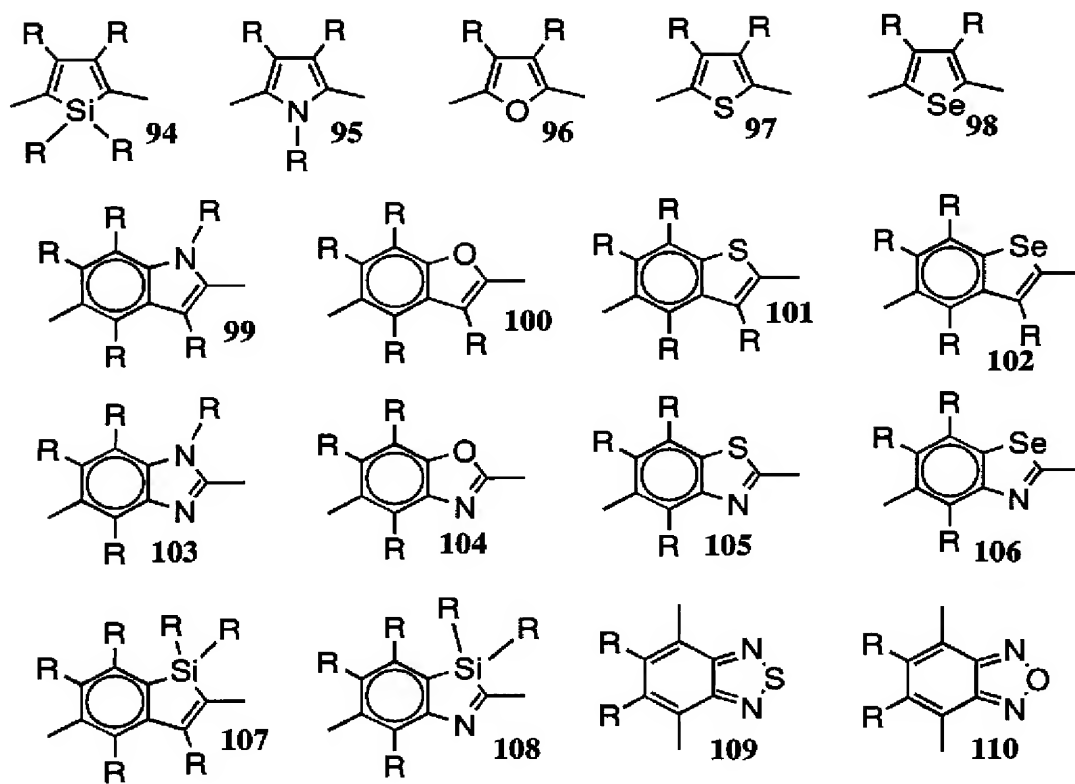
[0045]



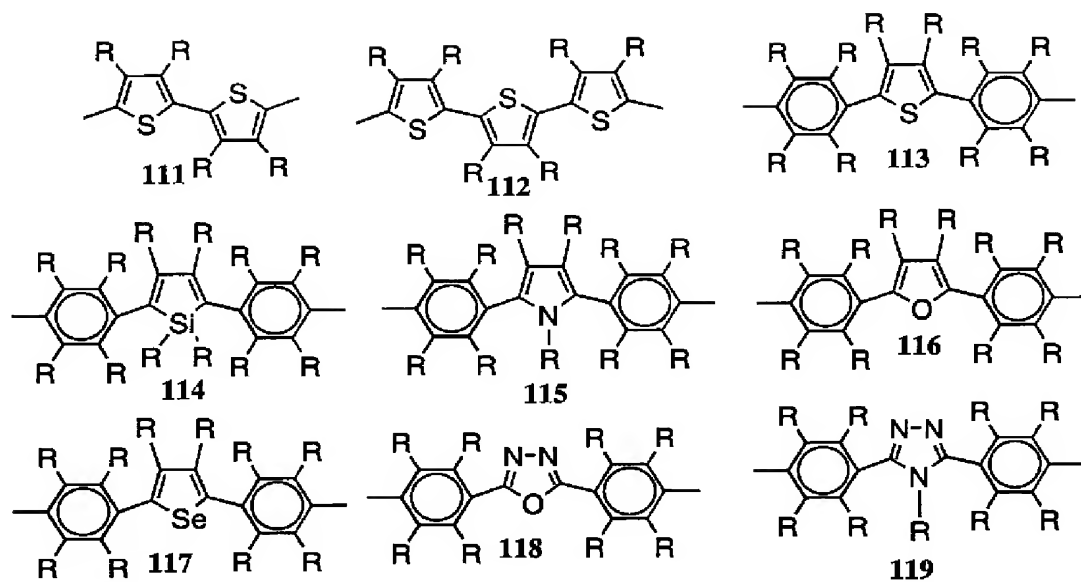
[0046]



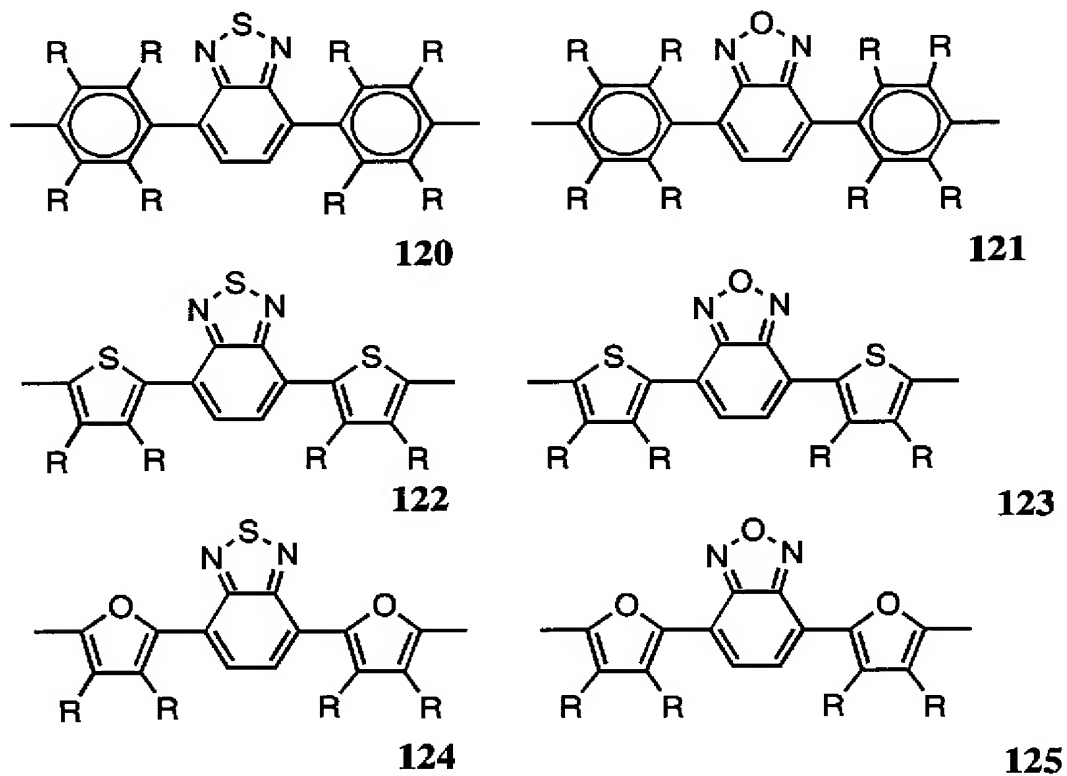
[0047]



[0048]



[0049]



(ここで上記式1～125におけるRは、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基又は1価の複素環基を表す。Rが複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

- [0050] Ar_1 及び Ar_2 における置換基のなかで、アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状であり、通常炭素数1〜20程度であり、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基が好ましい。
- [0051] アルコキシ基は、通常炭素数1〜20程度であり、そのアルキル部分は、直鎖状、分岐状又は環状であり、具体的にはメキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基などが例示され、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、が好ましい。
- [0052] アルキルチオ基としては、通常炭素数1〜20程度であり、アルキル部分は、直鎖状、分岐状又は環状であり、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基、シクロプロピルチオ基、シクロブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、シクロヘプチルチオ基などが例示され、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、シクロヘキシルチオ基が好ましい。
- [0053] アリール基としては、フェニル基、 $4-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ アルコキシフェニル基 (C_1-C_{12} は、炭素数1〜12であることを示す。以下も同様である。)、 $4-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。
- [0054] 1価の複素環基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-又は4-ピリジル基などが例示される。

- [0055] Ar_1 及び Ar_2 における置換基として好ましくは、アルコキシ基である。
- [0056] 高分子半導体の有機溶媒に対する溶解性の観点からは、 Ar_1 及び Ar_2 のいずれか又は両方が2つ以上の置換基を有することが好ましく、それらの置換基が全て異なることがより好ましい。また、同じ炭素数を有する置換基で比較すると、アルキルに関しては直鎖状のものよりは枝分かれのある置換基がより好ましい。
- [0057] 式(1)の X_1 は $-\text{CR}_1=\text{CR}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を示し、 $-\text{CR}_1=\text{CR}_2-$ 及び $-\text{N}(\text{R}_3)-$ が好ましい。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基又は置換アミノ基を示す。 R_3 がアリール基、一価の複素環基、アリールアルキル基の場合は、さらに置換アミノ基を置換基として有していてもよい。
- [0058] ここに、アルキル基は、直鎖状、分岐状又は環状であり、通常炭素数1〜20程度であり、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基が好ましい。
- [0059] アリール基としては、フェニル基、 $4-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ アルコキシフェニル基、 $4-\text{C}_1-\text{C}_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。
- [0060] 1価の複素環基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-又は4-ピリジル基などが例示される。

置換カルボキシ基とは、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基で置換されたカルボキシ基をいい、通常炭素数2〜60程度であり、好ましくは炭素数2〜48である。置換カルボキシ基の炭素数には置換基の炭素数は含まれない。置換カルボキシ基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、

ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基は置換基を有していてもよい。

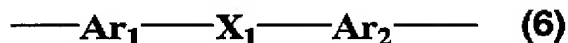
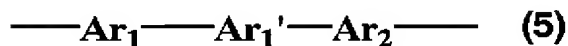
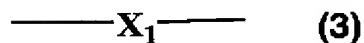
[0061] アリールアルキル基は、炭素数は通常7〜60程度であり、好ましくは7〜48である。具体的には、フェニル-C₁-C₁₂アルキル基、C₁-C₁₂アルコキシフェニル-C₁-C₁₂アルキル基、C₁-C₁₂アルキルフェニル-C₁-C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁-C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁-C₁₂アルキル基などが例示され、C₁-C₁₂アルコキシフェニル-C₁-C₁₂アルキル基、C₁-C₁₂アルキルフェニル-C₁-C₁₂アルキル基が好ましい。

[0062] 置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基から選ばれる1又は2個の基で置換されたアミノ基が挙げられる。該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基はさらに置換基を有していてもよい。炭素数は該置換基の炭素数を含めないで通常1〜60程度であり、好ましくは炭素数2〜48である。

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁-C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(

C₁—C₁₂ アルコキシフェニル) アミノ基、ジ(C₁—C₁₂ アルキルフェニル) アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル—C₁—C₁₂ アルキルアミノ基、C₁—C₁₂ アルコキシフェニル—C₁—C₁₂ アルキルアミノ基、C₁—C₁₂ アルキルフェニル—C₁—C₁₂ アルキルアミノ基、ジ(C₁—C₁₂ アルコキシフェニル—C₁—C₁₂ アルキル) アミノ基、ジ(C₁—C₁₂ アルキルフェニル—C₁—C₁₂ アルキル) アミノ基、1-ナフチル—C₁—C₁₂ アルキルアミノ基、2-ナフチル—C₁—C₁₂ アルキルアミノ基などが例示される。

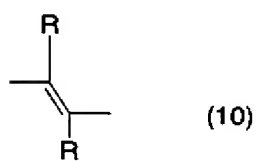
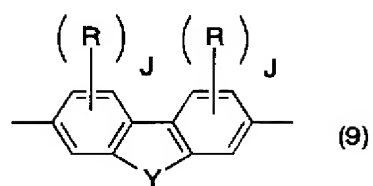
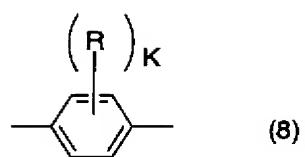
[0063] 式(1)で示される繰り返し単位の例としては、

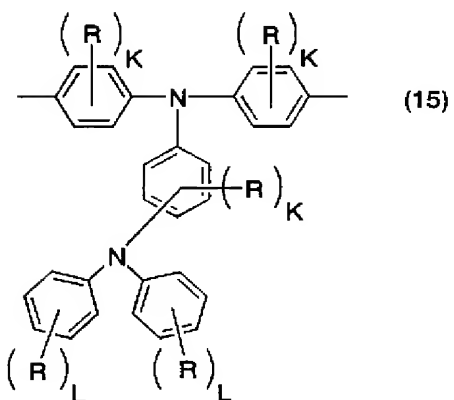
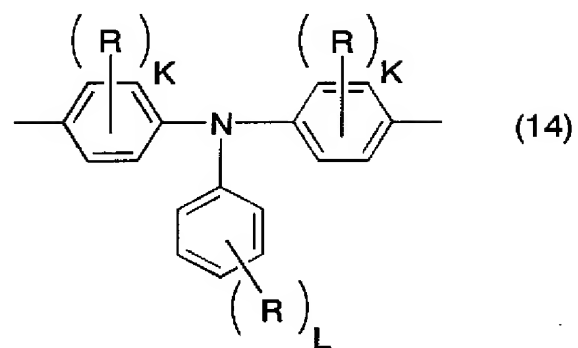
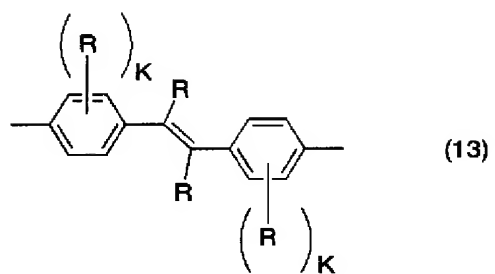
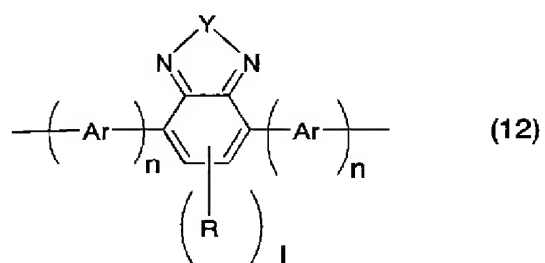
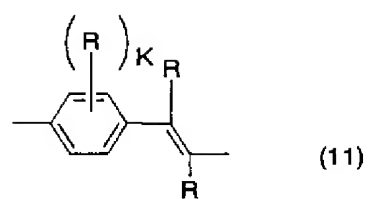


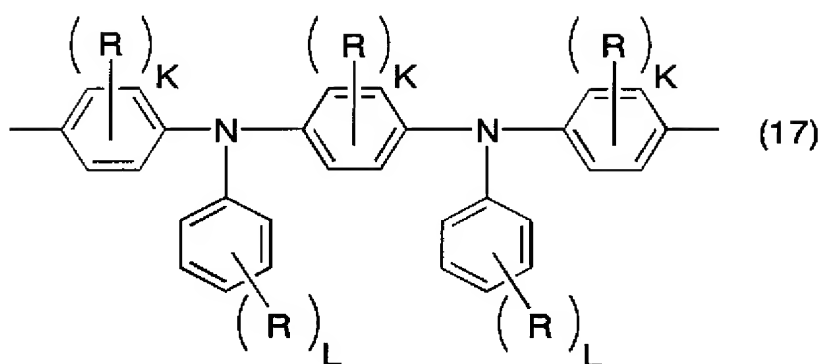
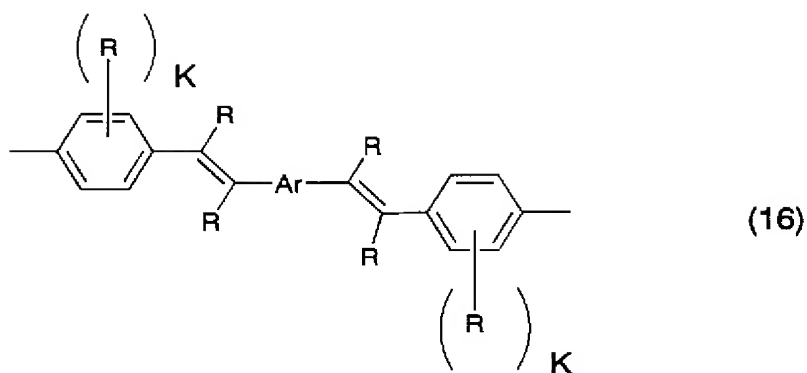
が挙げられる。(式中、Ar₁、Ar₂及びX₁は式(1)と同じである。Ar₁'は式(1)において、m=2であり、かつ二つのAr₁が異なる場合のもう一方のAr₁を表す。)

[0064] 式(2)の具体例としては、下の式(8)及び(9)が挙げられ、式(3)の具体例としては、下の式(10)が挙げられ、式(4)の具体例としては、下の式(11)が挙げられ、(5)の具体例としては、下の式(12)が挙げられ、(6)の具体例としては、下の式(13)、(14)及び(15)が挙げられ、(6)の具体例としては、下の式(16)及び(17)が挙げられる。

。







(式中、Arはアリーレン基又は2価の複素環基を示す。Rは、水素原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基又は1価の複素環基を表す。Rが複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。Yは、O、S、SO₂、Se、Te、N-R'、CR'R''又はSiR'R''を示し、R'、R''はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基を示す。nは0又は1の整数を示す。Iは0〜2の整数、Jは0〜3の整数、Kは0〜4の整数、Lは0〜5の整数を示す。)

[0065] 本発明に用いる高分子半導体が、上記式(1)で示される繰り返し単位を有するものである場合、上記式(1)で示される繰り返し単位を2種類以上含んだ、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子半導体、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。特性の優れた有機光-光変換素子を得る観点からは完全なランダム共重合体よりもブロック性を帯びたランダム共重合体やブロック又はグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合も含まれる。

[0066] 本発明に用いる高分子半導体の末端基は、特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、活性層に用いたときの特性が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基又は複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

[0067] 本発明に用いる高分子半導体は、通常は、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である。分子量が低すぎると均質な薄膜を得るのが困難となる傾向があり、また、高すぎるとゲル化しやすくなり薄膜形成が困難となる傾向がある。成膜性の点から数平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^7$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ である。

[0068] 該高分子半導体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子半導体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

[0069] 本発明に用いる高分子半導体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との重合やジアルデヒド化合物とジ亜リン酸エステル化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons法による重合などのWittig反応による重合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物との又はビニルハロゲン化合物単独でのHeck反応による重合、ハロゲン化メチル基を2つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を2つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法、ジアルデヒド化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)錯体により重合する方法、 FeCl_3 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化

重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体の分解による方法などが例示される。

- [0070] これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Knoevenagel反応による重合、及びSuzukiカップリング反応により重合する方法(WO 00/53656, WO 00/55927)、Grignard反応により重合する方法、ニッケルゼロ価錯体により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。
- [0071] これらの高分子半導体を有機光-光変換素子に用いる場合、その純度が特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。
- [0072] 本発明のデバイスは、光電流増倍層及び有機EL発光層に、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を用いる場合、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を1種用いてもよいし、式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を2種類以上混合して用いてもよい。また、有機光-光変換素子の特性を妨げない範囲で、式(1)で示される高分子半導体以外のポリマーを混合して用いてもよい。混合するポリマーとしては、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの汎用ポリマー、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの導電性ポリマーが挙げられる。

このとき式(1)で示される高分子半導体の比率は10%～100%の範囲である。より好ましくは30%～100%の範囲、さらに好ましくは50%～100%の範囲である。

光電流増倍層に用いられる光導電性有機半導体としての高分子半導体としては、受光した光により生成した電子-ホール対を効率よく分離し、電極まで輸送することが要求されることから、高分子半導体として、電子又はホールのうち少なくとも一方の電荷輸送性が高いものであり、電子-ホール対の再結合確率が低いものが好ましい。また、光電流増倍現象は、異種材料導電層と光導電性有機半導体からなる層との界面で起こる現象であり、トンネル注入が起こりやすくする必要があるので、異種材料導電層材料と高分子半導体との組み合わせが重要である。これらの組み合わせは、高分子半導体のHOMO、LUMOレベルと異種材料導電層材料の持つHOMO、

LUMOレベル(金属の場合は仕事関数)により適宜選択されればよい。例えば、光電流増倍現象として電子のトンネル注入を用いる場合、上記(1)で示される繰り返し単位として電子輸送性の高いものを含んだ高分子半導体、例えばフルオレン、シロール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール及びそれらの誘導体などの繰り返し単位を含んだものを選択し、異種材料導電層材料としては、例えば金属の場合、金、銀、白金、アルミニウム、ITOなど比較的大きな仕事関数を持つ電極材料との組み合わせが好ましい。また、光電流増倍現象としてホールのトンネル注入を用いる場合、上記(1)で示される繰り返し単位としてホール輸送性の高いものを含んだ高分子半導体、例えばトリフェニルアミンなどの芳香族アミン、アニリン、チオフェン、ピロール、ヒドラゾン、ピラゾリン及びそれらの誘導体などの繰り返し単位を含んだものを選択し、異種材料導電層材料としては、例えば金属の場合、リチウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属など比較的小さな仕事関数を持つ電極材料との組み合わせが好ましい。

さらに、受光した光により生成した電子-ホール対を効率よく分離させる目的で、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料などの電子供与性化合物、又はペリレン系顔料、ペリノン系顔料、フラレーンなどの電子受容性化合物を混合して用いてもよい。

一方、有機EL発光層に用いられる高分子半導体としては、それぞれの電極から注入される電子及びホールを効率よく輸送し、かつ輸送されてきた電子及びホールを効率よく発光再結合させることが要求されることから、高分子半導体として、電子及びホールの両方の電荷輸送性が高いものであり、分子内での発光量子収率が高いものが好ましい。例えば、上記(1)で示される繰り返し単位として電子輸送性の高いものとホール輸送性の高いものの両方を含んだ高分子半導体、あるいは、上記(1)で示される繰り返し単位として電子輸送性の高いものを含んだ高分子半導体と上記(1)で示される繰り返し単位としてホール輸送性の高いものを含んだ高分子半導体を混合したものが好ましい。

[0073] 本発明に係る有機光-光変換デバイスを複数個、2次元的に配置することによって、肉眼では見ることができない微弱光や赤外光・紫外光等の可視光以外の光を受光

部で受光し、発光部から可視光で出力する(すなわち、画像化する)イメージ・インテンシファイアを構成することができる。なお、用途によっては1次元配列でも有用である。

[0074] 本発明のデバイスに印加された電圧は、受光部と発光部に分配される。受光部への入射光の強度が大きいほど、光電流増倍層に生成される電子の数が多くなり受光部の電気抵抗が低下するため、発光部に分配される電圧が増加し、出射光の強度が大きくなる。

本発明の有機光-光変換デバイスにおいては、発光部に分配される電圧を容易に測定することができるので、発光部電圧の値を、入射光及び出射光の強度を電気信号化したものとして用いることができる。これによって、入射光の強度を電気信号として検出する光センサとして用いることができる。こうして出力される電圧の値は受光部における受光量に対応したものであるため、このデバイスは光センサとして作用する。

即ち、本発明の光センサは有機光-光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層(有機EL発光層)の両端にかかる電圧を測定し出力する手段とを備えることを特徴とする。更に、例えば発光部において発光させつつ、上記電気信号を受信する外部においても何らかの電気-光変換によって発光させることができる。

[0075] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、ポリスチレン換算の数平均分子量についてはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により次のようにして求めた。

カラム:Plgel mix-B + mix-C (8mm I.d. × 30cm)、検出器:RI (Shodex RI-101)を使用、1.0mg/mlの濃度に調整した高分子のクロロホルム溶液を50 μ l注入し、クロロホルム1.0ml/minのフローレートの条件で測定した。

[0076] 実施例1

<高分子半導体の合成>

ポリ(9, 9-ジオクチルフルオレン)(PFO)は、WO 00/53656記載の方法で合成した。このPFOの数平均分子量は 4.8×10^4 であった。ポリ(2,7-(9,9-ジオクチルフルオレン)-alt-(1,4-フェニレン-((4-secブチルフェニル)イミノ)-1,4-フェニレン))

(TFB)は、WO 00/55927記載の方法で合成した。このTFBの数平均分子量は 1.8×10^4 であった。

[0077] <有機光-光変換デバイスの作成>

パターニングしたITO膜を付けたガラス基板上に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT)(Bayer製、Bytron P TP AI 4083)の懸濁液を、スピncコートにより成膜し、ITOの上の一部を残して剥ぎ取った後、ホットプレート上で200℃、10分間乾燥した。その上に、PFO及びTFBのトルエン溶液を重量比で6:4の比率で混合し、0.2 μm のフィルターで濾過した塗布液を用いてスピncコート法により高分子半導体薄膜を形成した。PEDOTの上以外の高分子半導体薄膜を剥ぎ取り、真空蒸着装置にセットした。シャドーマスクを用いて、剥ぎ取らずに残した高分子薄膜層の上に、陰極電極としてMgAgを共蒸着法により5:0.5 Å/sの速度で30nm成膜した。その上に、Agを0.6 Å/sの速度で20nm成膜し、発光部を形成した。シャドーマスクを移動し、PEDOT及び高分子半導体薄膜を剥ぎ取りITOが露出した部分に、光導電性有機半導体ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(Naphthalene tetracarboxylic dianhydride:NTCDA)を2.5 Å/sの速度で600nm成膜した。その上に電極としてAuを0.4 Å/sの速度で20nm成膜し、受光部とした。

[0078] <有機光-光変換デバイスの特性評価>

図2に、本発明に係るコプラナー型有機光-光変換デバイスの断面図を示す。受光部電極23と発光部電極26に図2のように直流電源27を接続し、直流電源27により、受光部31と発光部32の間に電圧 V_a を印加した。電圧 V_a は、後述のように本デバイスの特性を調べる目的で、5-30Vの間のいくつかの値を用いた。受光部31-発光部32間に電圧 V_a を印加した状態で、電極23面から受光部31に波長400nm、強度56 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の入射光28を照射した。その結果、発光部32の基板21側から波長450nmの出射光29が得られた。入射光28と出射光29の波長が異なり、この光-光変換デバイスの特徴の1つである波長変換がなされている。有機EL発光層24の材料の選択によっては、更に異なる色の出射光を得ることもできる。なお、図2において21は基板、22は光電流増倍層、24は有機EL発光層、25はホール輸送層、30は発光部と受光部を接続する導電層、33は光検出器である。

[0079] 印加電圧 V_a が5〜30Vの場合における出射光29の強度を、フォトダイオードを用いた光検出器33を用いて測定した結果を図3に示す。本測定では、直流電源27の印加開始30秒後に入射光28の照射を開始し、入射光28の照射開始から60秒後に入射光28の照射を終了した。入射光28のON/OFFにより出射光29の強度が変化した。

[0080] 図3より、入射光照射終了後にも発光部が光を出射し続けていることがわかる。これは、前記の光フィードバック効果による。本実施例においては出射光の強度を大きくするために、光フィードバック効果を抑制する操作は行わなかった。入射光に対する応答性を重視する場合には、例えば図4に示すように受光部31と発光部32との距離36を長くしたり、図5に示すように受光部31と発光部32との間に遮光部材37を設置するなどの方法により、受光部31へのフィードバック光35の流入を抑制すればよい。上記遮光部材37はフィードバック光35を完全に遮断するものでもよいが、光フィードバックによる光増幅の効果も得たい場合には、受光部へのフィードバック光の流入を抑制し、かつ完全には遮断しない透過率を持つ部材(透光部材)を用いてもよい。

[0081] 次に、入射光から出射光への光-光変換効率について述べる。これは、出射光として出力されたフォトン数を、入射光として入力されたフォトン数で除した値で定義される。この値が1未満であれば変換中に光の損失があり、1を超えれば入力された光以上の出射光が得られたことになる。その結果を図6に示す。 $V_a=25V$ の時、280倍の光-光変換効率を得られた。

[0082] 実施例2

<有機光-光変換デバイスの作成>

パターニングしたITO膜を付けたガラス基板上で、ITO膜の一部に、PEDOTの懸濁液をインクジェット法によりPEDOT薄膜を成膜後、ホットプレート上で200℃、10分間乾燥する。その上に、PFO及びTFBのデカリン溶液を重量比で6:4の比率で混合し、0.2 μm のフィルターで濾過する。この濾過液を用いてインクジェット法により高分子半導体薄膜を形成し、発光部領域とする。次いで、PEDOT膜が形成されていないITO膜の上にPFOのデカリン溶液の0.2 μm フィルター濾過液を用いてインクジェット法により高分子半導体薄膜形成し、受光部領域とする。この基板を真空

蒸着装置にセットし、シャドーマスクを用いて発光領域の上に、陰極電極としてMgAgを共蒸着法により5:0.5 Å/sの速度で30nm成膜する。その上に、Agを0.6 Å/sの速度で20nm成膜する。シャドーマスクを移動し、受光部領域の上に、電極としてAuを0.4 Å/sの速度で20nm成膜する。

[0083] <有機光-光変換デバイスの特性評価>

実施例1と同様に、受光部-発光部間に電圧 V_a を印加しながら、Au電極面から受光部に波長400nm、強度 $56 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ の入射光28を照射する。その結果、発光部の基板側から波長450nmの出射光が得られ、波長変換がなされている。このときの入射光から出射光への光-光変換効率としては、10倍を超え、光増幅が行われていることが確認できる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の有機光-光変換デバイスは光-光変換効率のデバイス特性に優れ、イメージインテンシファイア、光センサ等に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0085] [図1]本発明の光-光変換デバイスの構成例を示す断面図。

[図2]本発明の光-光変換デバイスの一実施例を示す断面図。

[図3]図2に示した実施例の光-光変換デバイスの入射光照射による出射光の強度の変化を示すグラフ。

[図4]本発明の光-光変換デバイスにおいて、受光部-発光部間の距離の調整によって光フィードバック効果を抑制する方法の例を示す図。

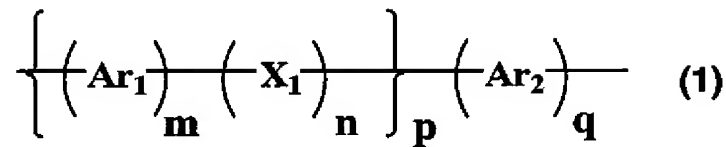
[図5]本発明の光-光変換デバイスにおいて、遮光部材を用いて光フィードバック効果を抑制する方法の例を示す図。

[図6]図2に示す実施例の光-光変換デバイスにおける光-光変換効率を示すグラフ。

請求の範囲

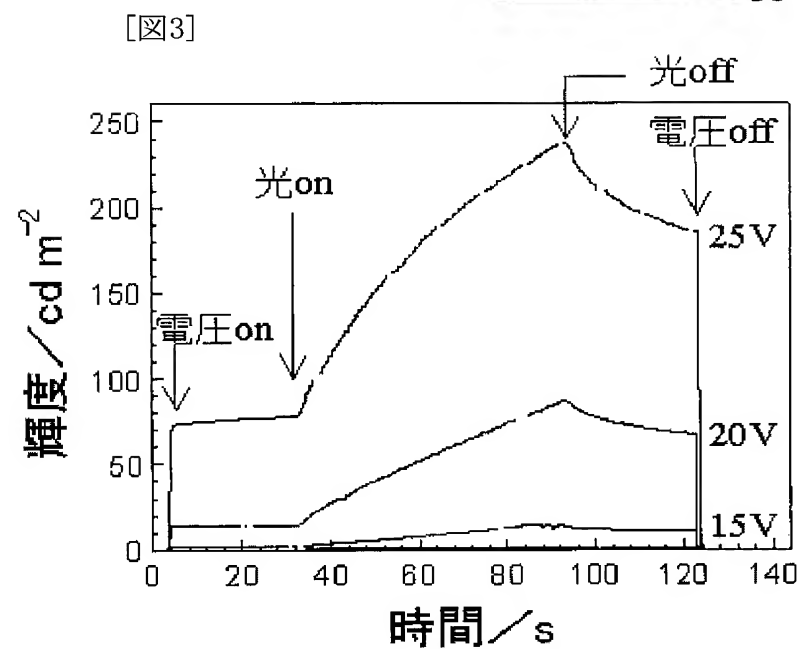
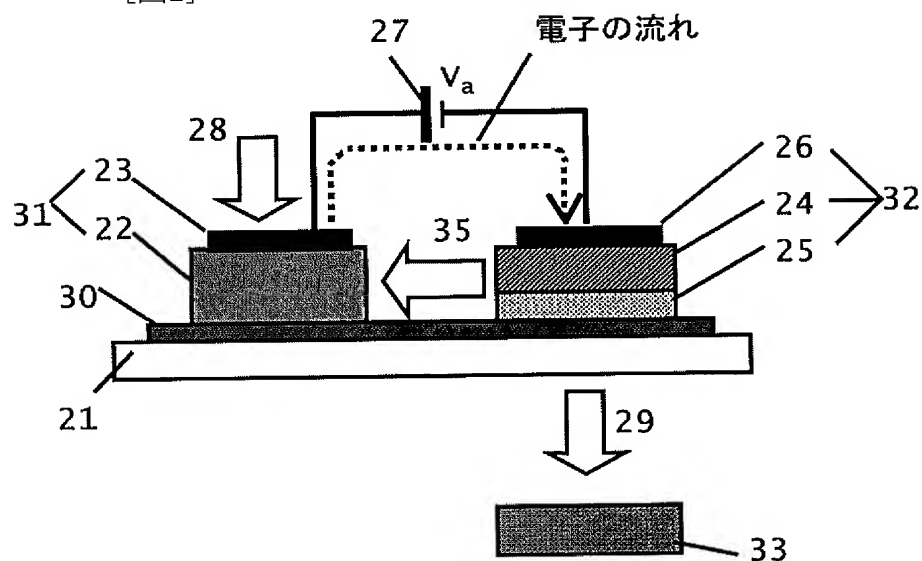
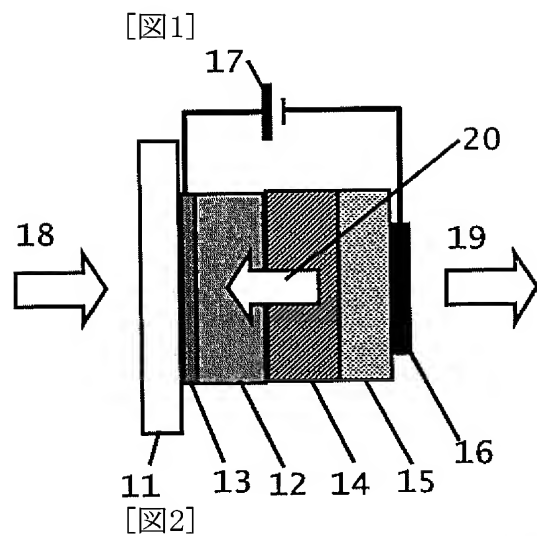
- [1] 光照射により光電流増倍現象を起こす光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、
電流注入により発光する電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部と、
を設けた有機光－光変換デバイスであって、
該光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体の少なくとも一方が高分子半導体であることを特徴とする上記有機光－光変換デバイス。
- [2] 光導電性有機半導体が高分子半導体である請求項1記載の有機光－光変換デバイス。
- [3] 電界発光性有機半導体が高分子半導体である請求項1記載の有機光－光変換デバイス。
- [4] 光導電性有機半導体及び電界発光性有機半導体が高分子半導体である請求項1～3のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。
- [5] a)前記光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と、
b)同一基板上の該受光部と異なる位置に載置された、前記電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部と、
c)同一基板上に敷設された、該受光部と該発光部とを接続する導電層と、
を備える請求項1～4のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。
- [6] 前記受光部と発光部との間に遮光部材を設けた請求項5に記載の有機光－光変換デバイス。
- [7] 前記受光部と発光部との間に、受光部へのフィードバック光の流入を抑制し、かつ完全には遮断しない透過率を有する透光部材を設けた請求項5に記載の有機光－光変換デバイス。
- [8] 前記光導電性有機半導体を含む層を有する受光部と電界発光性有機半導体を含む層を有する発光部とを積層一体化させた請求項1～4のいずれか一項に記載の有機光－光変換デバイス。
- [9] 前記高分子半導体が、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が 1×10^3 ～ 1×10^8 である請求項1～8のいずれか一

項に記載の有機光-光変換デバイス。



(式中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を示す。 X_1 は $-\text{CR}_1=\text{CR}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{N}(\text{R}_3)-$ を示す。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 R_3 は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基又は置換アミノ基を示す。 m 、 n 及び q はそれぞれ独立に0又は1の整数を示す。 p は0-2の整数を示し、 $m+n$ 及び $p+q$ は1以上である。 Ar_1 、 X_1 、 R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)

- [10] 前記光導電性有機半導体を含む層及び／又は電界発光性有機半導体を含む層が、上記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む高分子半導体を2種類以上含む請求項1-9のいずれか一項に記載の有機光-光変換デバイス。
- [11] 請求項1-10のいずれか一項に記載の有機光-光変換デバイスを複数個配列して成ることを特徴とするイメージインテンシファイア。
- [12] 請求項1-10のいずれか一項に記載の有機光-光変換デバイスと、電界発光性有機半導体を含む層の両端にかかる電圧を測定し出力する手段とを備えることを特徴とする光センサ。



A cross-sectional view of a device. A central vertical element (37) is positioned between two side structures. The left side structure (31) consists of a base (30) and a top layer (22). The right side structure (32) consists of a base (25) and a top layer (24). A large downward arrow (29) is at the bottom. A horizontal line (27) connects the top of the left structure (23) to the top of the right structure (26). A small downward arrow (28) is on the left side of the horizontal line. A dashed line (35) is on the left side of the central element (37).

| 印加電圧 / V | 光-電変換効率 |
|----------|---------|
| 0 | 0 |
| 5 | 0 |
| 10 | 0 |
| 15 | 20 |
| 20 | 120 |
| 25 | 280 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L31/14, C09K11/06, H01L31/08, H01L51/10, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L31/00-31/20, H01L51/00-51/40, C09K11/06, H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2003-282934 A (Japan Science and Technology Corp.), 03 October, 2003 (03.10.03), Full text; all drawings | 1-12 |
| A | JP 09-074238 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Full text; all drawings | 1-12 |
| A | JP 09-508504 A (Philips Electronics N.V.), 26 August, 1997 (26.08.97), Full text; all drawings | 1-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP2004/018803

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | N.S. Sariciftci et al., 'Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells', Applied Physics Letters, Vol.62, No.6, pages 585 to 587 (1993) | 1-12 |
| Y A | WO 02/50920 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 27 June, 2002 (27.06.02) | 1,3,8-12 2,4,5-7 |
| A | JP 2003-101060 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 April, 2003 (04.04.03) Full text; all drawings | 1-12 |
| A | JP 2002-341395 A (Japan Science and Technology Corp.), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text; all drawings | 1-12 |
| Y A | JP 09-045478 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 February, 1997 (14.02.97) | 1,3,5,8-12 2,4,6,7 |
| Y A | Yoshihiro NISHIKAWA et al., "Coplanar-Gata Yukiko-Hikari Henkan Device", Dai 49 Kai Oyo Butsuri Gakkai Rengo Koenkai Koen Yokoshu, 28p-M-10 (2002) | 1,3,5,8-12 2,4,6,7 |
| A | Masahiro Hiramoto et al., 'Photocurrent multiplication in organic pigment films', Applied Physics Letters, Vol.64, No.2, pages 187 to 189 (1994) | 1-12 |
| A | Akihiro HIRAMOTO et al., "Yuki Tasomaku Kozo o Motsu Hikari Zofuku Device", Oyo Butsuri, Vol.64, No.10, pages 1036 to 1039 (1995) | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2004/018803

| | | |
|------------------|------------|---|
| JP 2003-282934 A | 2003.10.03 | (Family: none) |
| JP 09-074238 A | 1997.03.18 | (Family: none) |
| JP 09-508504 A | 1997.08.26 | GB 009423692 A0 WO 96/016449 A1 EP 000740855 A US 005670791 A1 DE 069527039 T |
| WO 02/050920 A1 | 2002.06.27 | JP 2002-190616 A |
| JP 2003-101060 A | 2003.04.04 | (Family: none) |
| JP 2002-341395 A | 2002.11.27 | (Family: none) |
| JP 09-045478 A | 1997.02.14 | EP 000725120 A1 US 005821002 A1 DE 069600529 C |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01L31/14, C09K11/06, H01L31/08, H01L51/10,
H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01L31/00-31/20, H01L51/00-51/40, C09K11/06,
H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2003-282934 A (科学技術振興事業団) 2003. 10. 3 全文全図 | 1-12 |
| A | JP 09-074238 A (住友電気工業株式会社) 1997. 03. 18 全文全図 | 1-12 |
| A | JP 09-508504 A (フィリップス エレクトロニクス ネムローゼ フェンノートシャップ) 1997. 08. 26 全文全図 | 1-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 03. 2005

国際調査報告の発送日

05. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|---|-----------------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | N. S. Sariciftci, et al., 'Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells' Applied Physics Letters, Vol.62, No. 6, pp.585-587 (1993) | 1-12 |
| Y A | WO 02/50920 A1 (科学技術振興事業団) 2002.06.27 | 1, 3, 8-12 2, 4, 5-7 |
| A | JP 2003-101060 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.04.04 全文全図 | 1-12 |
| A | JP 2002-341395 A (科学技術振興事業団) 2002.11.27 全文全図 | 1-12 |
| Y A | JP 09-045478 A (住友化学工業株式会社) 1997.02.14 | 1, 3, 5, 8-12 2, 4, 6, 7 |
| Y A | 西川佳宏, 他, コプラナー型有機光-光変換デバイス, 第49回応用物理学会連合講演会 講演予稿集 28p-M-10 (2002) | 1, 3, 5, 8-12 2, 4, 6, 7 |
| A | Masahiro Hiramoto, et al., 'Photocurrent multiplication in organic pigment films' Applied Physics Letters, Vol.64, NO.2, pp.187-189 (1994) | 1-12 |
| A | 平本昌宏, 他, 有機多層膜構造を持つ光増幅デバイス 応用物理, 第64巻, 第10号, pp.1036-1039 (1995) | 1-12 |

| | | |
|------------------|--------------|---|
| JP 2003-282934 A | 2003. 10. 03 | ファミリーなし |
| JP 09-074238 A | 1997. 03. 18 | ファミリーなし |
| JP09-508504 A | 1997. 08. 26 | GB 009423692 A0 WO 96/016449 A1 EP 000740855 A US 005670791 A1 DE 069527039 T |
| WO 02/050920 A1 | 2002. 06. 27 | JP 2002-190616 A |
| JP 2003-101060 A | 2003. 04. 04 | ファミリーなし |
| JP 2002-341395 A | 2002. 11. 27 | ファミリーなし |
| JP 09-045478 A | 1997. 02. 14 | EP 000725120 A1 US 005821002 A1 DE 069600529 C |